

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-7000

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)1月13日

D 21 H 5/22  
A 41 B 13/02  
A 47 K 7/00  
A 61 F 13/18

3 8 0

C-7199-4L  
N-7149-3B  
B-6654-2D  
6737-4C

※審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑮ 発明の名称 消臭性湿式不織布

⑯ 特 願 昭61-24489

⑰ 出 願 昭61(1986)2月6日

優先権主張 ⑱ 昭60(1985)2月6日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭60-22509

㉑ 発 明 者 白 井 汪 芳 長野県小県郡丸子町長瀬2496番地  
㉒ 発 明 者 長 谷 部 薫 兵庫県加古郡播磨町古宮471番地  
㉓ 発 明 者 南 出 直 樹 兵庫県加古郡播磨町古宮455番地1  
㉔ 発 明 者 檜 垣 誠 吾 兵庫県加古郡播磨町本庄386番地  
㉕ 発 明 者 横 関 徳 二 上田市中央西1丁目15番25号  
㉖ 出 願 人 大和紡績株式会社 大阪市東区南久太郎町4丁目25番地の1  
㉗ 出 願 人 株式会社アースクリーン 上田市大字古里36番地9  
㉘ 代 理 人 弁理士 小宮 良雄  
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

消臭性湿式不織布

2. 特許請求の範囲

1. 構成繊維の少なくとも1部が酸化還元能を有する金属錯体を1重量%以上担持させた短繊維と金属イオンを担持させた短繊維とによって構成されていることを特徴とする消臭性湿式不織布。

2. 構成繊維の少なくとも1部が酸化還元能を有する金属錯体を1重量%以上と金属イオン0.1重量%以上とを担持させた短繊維によって構成されていることを特徴とする消臭性湿式不織布。

3. 酸化還元能を有する金属錯体が、鉄フタロシアニン・ポリカルボン酸またはコバルトフタロシアニン・ポリカルボン酸であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の消臭性湿式不織布。

4. 前記金属イオンの金属が銅またはコバルトまたは鉄であることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項記載の消臭性湿式不織布。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は消臭性湿式不織布、詳しくはオムツ、ナプキン、マスク、トイレットペーパーなどの衛生材料、あるいは包装紙に使用でき、優れた消臭能を備えた湿式不織布に関するものである。

(従来の技術)

脱臭効果のある湿式不織布としては、実公開53-3282号公報に示されている活性炭素繊維を有する湿抄紙、あるいは実公開58-32388号公報に示された汚物用の防臭剤含浸紙がその代表例として挙げられる。

(発明が解決しようとする問題点)

実公開53-3282号公報に記載されている湿抄紙による防臭性は、活性炭素繊維の吸着能に依存しているため、不特定のガスの吸着効果があり汎用性に富んでいる。反面、脱臭効果の持続性の点において充分満足し得るものではない。

また実公開58-32388号公報に記載された防臭剤含浸紙は、炭酸ガス発生の特性を有した硫酸第一

鉄、重炭酸ナトリウム及び鈍明礬を主成分とした配合剤を紙に含浸せしめてなるものである。その配合剤が液中で溶解反応して炭酸ガスが発生するという条件下でなければ消臭効果がなく、その用途は著しく特定されるという難点がある。

本発明はこのような難点を解消し、硫化水素、メルカプタン、アンモニア、各種アミン化合物等凡ゆる悪臭に対して優れた消臭効果を発揮し、長時間持続する消臭性型式不織布を提供するものである。

(問題点を解決するための手段)

上記問題点を解決するための第1の発明は、構成繊維の少なくとも1部が酸化還元能を有する金属錯体を1重量%以上担持させた短繊維と金属イオンを担持させた短繊維とによって構成されている消臭性型式不織布である。

同じく第2の発明は、構成繊維の少なくとも1部が酸化還元能を有する金属錯体を1重量%以上と金属イオン0.1重量%以上とを担持させた短繊維によって構成されている消臭性型式不織布であ

る。

繊維に担持された消臭性成分である上記金属錯体としては、酸化還元能を有する金属ポルフィリン、金属ポルフィラジンおよびこれらの誘導体が用いられ、繊維成分に物理的に接触して担持されたり、化学的に結合して担持され高分子金属錯体が形成されたりしている。金属ポルフィリンおよびその誘導体は第1図に示す構造式で表される。また金属ポルフィラジンは第2図に示す構造式で表される。両式において、Mは、例えばFe、Co、Mn、Ti、V、Ni、Cu、Zn、Mo、W等の金属のイオンが挙げられる。これら金属イオンのうち消臭効果の点からは鉄、コバルトが好ましい。両式において、Xは水素または置換基を示す。置換基としては、例えばアルキル基、置換アルキル基(例えばクロロメチル基)、ハロゲン基、ニトロ基、アミノ基、アゾ基、チオシアネート基、カルボキシル基、カルボニルクロリド基、カルボキシルアミド基、ニトリル基、水酸基、アルコキシル基、フェノキシル基、スルホン酸基、スルホニルクロリド基、ス

3

ルホンアミド基、チオール基、アルキルケイ素基、ビニル基等のほか、カルボキシル基やスルホン酸基のアルカリ塩などが挙げられる。これらは、単独または2種以上が用いられる。なかでも、好ましくはカルボキシル基やスルホン酸基またはこれらのアルカリ塩類、アミノ基、ハロゲン基、水酸基などが用いられる。

酸化還元能を有する金属錯体の最も好ましい具体例はコバルトフタロシアニンオクタカルボン酸、コバルトフタロシアニンテトラカルボン酸、鉄フタロシアニンオクタカルボン酸または鉄フタロシアニンテトラカルボン酸である。

上述の金属錯体は単独で用いても、また、2種以上を組合せて用いてもよい。

金属錯体の所要担持量は金属錯体の種類に応じて変わるが、一般に1重量%以上である。担持量は多いほど消臭活性が得られ、少ないと所望レベルの消臭活性が得られず、また、消臭活性の持続性にも劣る。しかし繊維が金属錯体を担持できる量は限界があり、好ましい担持量は1~20重量

4

%の範囲である。

繊維に担持させた消臭成分である金属イオンは、遷移金属のイオンで、例えば銅、鉄、コバルト、ニッケルが好ましいが、遷移金属以外の金属イオンではカルシウム、バリウム、マグネシウムがよい。担持させる金属イオンは単独で用いてもまた2種以上組合せて用いてもよい。そして金属イオンの担持量は可能な限り多い方が望ましいが、経済性と被担持体である繊維の強度や形態保持性の面からみると0.1~20重量%程度が適当である。繊維に直接上記金属イオンが物理的に接触して担持されたり、繊維の高分子に化学的に結合して担持されたりする。後者の例ではポリビニルアルコールと銅イオンとの分子内キレート錯体、ポリビニルアミンと鉄イオンとの錯体などで、高分子金属錯体が形成されている。また上記金属イオンが含まれる化合物を、繊維に物理的に接触させて担持させたり、繊維の高分子に化学的に結合させて担持させたりしてもよい。

金属錯体を担持した繊維および金属イオンを担

5

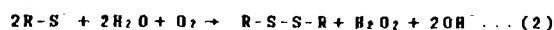
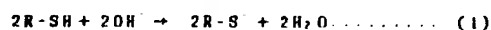
6

持した繊維としては、木材パルプ、再生セルロース繊維、吸水性合成繊維、多孔性繊維あるいは多孔性中空繊維などが挙げられるが、とりわけ一次膨潤度が150～500%の再生セルロース繊維、未熟綿花またはアセテートレーヨンが望ましい。

#### 〔作用〕

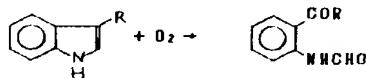
本発明の消臭性型式不織布は、構成している繊維に担持された酸化還元能を有する金属錯体の作用により、硫化水素、メルカプタン等の悪臭物質の酸化分解し、無臭化する。即ちポルフィリンおよびポルフィラジン環と配位した金属が活性中心となって酸化反応が進行する。

例えばメルカプタンの酸化を例にとると、その酸化は次の化学反応式で示される。



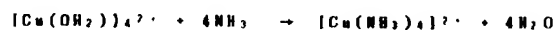
(1)式の反応で生じたチオラートアニオンは、酸素とともにポルフィリンおよびポルフィラジンに配位して三元錯体である活性種となる。この活性種に配位しているチオラートアニオンは、チール

7



以上の如くメルカプタン系化合物の酸化（無臭化）、スルホン化（水酸化、無臭化）、フェノール系化合物のキノン化（無臭化）、インドール核2重結合の開裂（無臭化）が行われる。金属錯体による酸化反応は常温下に少量の水分の存在下に進行し、反応速度が早く、反応率も高い。

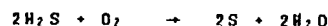
またアンモニアまたは各種アミン化合物からなる臭気物質は、繊維に担持させてある金属イオンによってより効果的な消臭作用が行なわれる。すなわち、繊維に担持された金属のイオンがアンモニアおよび各種アミンと水分の存在で金属アンミン錯体を形成することによるものである。例えば銅イオンにアンモニアが吸着されて錯形成をする反応は、次式で示されるように、水和銅イオンの水分子と、揮発してきたアンモニア分子との間で錯体交換する反応である。



9

ラジカルを経て、(2)式に示すジスルフィドに二量化され、繊維中に取り込まれて無臭化する。

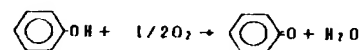
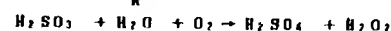
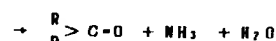
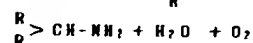
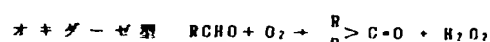
また硫化水素の場合は、次式で示すように無臭の硫黄と水に分解される。



この反応は生体内酵素酸化反応に非常によく類似している。酵素による酸化反応はいずれも好気的な反応である。すなわち、ほとんどが酸素酸化反応を行っている。酸化酵素による臭気類似物質の酸化反応例としては、次の表に示すものが挙げられる。

#### 酵素反応系

#### 反応例



二重結合の開裂

インドール核の開裂

8

この錯体交換反応は、反応速度が早く、反応率がきわめて高く、形成した金属アンミン錯体も非常に安定して吸着されている。

#### 〔実施例〕

##### 例1. (第1の発明の例)

一次膨潤度が約200%、長さ10mm、太さ4デニールのレーヨンスターブルを鉄フタロシアニン・ポリカルボン酸の水溶液（水溶液濃度3g/l pH12）に浸漬したのち脱水乾燥して、鉄フタロシアニン・ポリカルボン酸が約2.5重量%担持した繊維（以下A繊維という）が得られた。一方、上記と同じレーヨンスターブルを酢酸銅水溶液（濃度5g/l）に浸漬したのち脱水乾燥して酢酸銅を約2.5重量%担持した繊維（以下B繊維という）が得られた。当量のA繊維とB繊維を100重量部と、長さ3mm、太さ1デニールのポリビニールアルコール系繊維状バインダ（商品名、フイリボンド343、三晶K.K製）を7重量部とを分散させた抄紙液から丸網抄紙機を用いて抄紙し、坪量20g/m<sup>2</sup>の消臭性クレープ紙を得た。このク

レーブ紙を4枚重ねて吸収材層間に介装した生理用ナプキンを通る。このナプキンと消臭性クレープ紙を介装していない生理用ナプキンとそれぞれ実用テストに供したところ、前者の生理用ナプキンは優れた消臭効果を奏し、着用時の不快臭の漏洩が解消された。

#### 例2. (第1の発明の例)

実施例1の当量のA繊維とB繊維からなる配合繊維100重量部と、叩解した木材パルプ10重量部とを分散させた抄紙液から長網式抄紙機を用いて抄紙し、坪量15g/m<sup>2</sup>の家庭用薄葉紙となした。この薄葉紙をオムツに介装させて使用したところ、排泄物の臭気が著しく減少した。

#### 例3. (第1の発明の例)

実施例1のA繊維が30重量%、B繊維が30重量%、そして芯部がポリプロピレン(融点187℃)鞘部がポリエチレン(融点134℃)の芯鞘型熱接着性複合繊維(長さ10mm、太さ2デニール)が40重量%からなる配合繊維を100重量部と、実施例1のポリビニールアルコール系繊維

状バインダを7重量部とを分散させた抄紙液から丸網抄紙機により抄紙し、坪量60g/m<sup>2</sup>の消臭性層式不織布を得た。この不織布を140℃で加熱処理して複合繊維の低融点成分が熔融された不織布シートとなした。この不織布シートで簡易マスクを通り、公衆トイレの清掃作業員用に供したところ、トイレ臭の除去効果の点において高い評価が得られ、糞尿から発散する悪臭を消去し得ることが確認された。

#### 例4. (第2発明の例)

上記例1のA繊維を酢酸銅水溶液(濃度5g/l)に浸漬したのち脱水乾燥する。その結果、鉄フタロシアニン・ポリカルボン酸約2.5重量%と酢酸銅を約2.5重量%相持した繊維が得られた。この繊維を100重量部と、実施例1のポリビニールアルコール系繊維状バインダを7重量部とを分散させた抄紙液から丸網抄紙機により抄紙し、坪量20g/m<sup>2</sup>の消臭性クレープ紙を得た。このクレープ紙を実施例1と同じような使用テストをしたところ、略同等の消臭効果が確認された。

1 1

#### 例5. (第2発明の例)

上記例4で得られた鉄フタロシアニン・ポリカルボン酸約2.5重量%と酢酸銅を約2.5重量%相持した繊維100重量部と、叩解した木材パルプ10重量部とを分散させた抄紙液から長網式抄紙機を用いて抄紙し、坪量15g/m<sup>2</sup>の家庭用薄葉紙となした。この薄葉紙を実施例2と同じような使用テストをしたところ、略同等の消臭効果が確認された。

#### 〔発明の効果〕

以上説明した通り、本発明を適用した消臭性層式不織布は、繊維に相持された金属錯体の生体酸化酵素に類似した反応による悪臭成分の酸化分解作用、並びに繊維に相持された金属イオンの金属アミン錯体生成反応にもとづき、消臭効果が大きく長期間持続される。従来の活性炭、あるいは炭酸ガスなどによる吸着作用とは異質の消臭作用を奏し、また表面積の大きい繊維に消臭成分である上記金属錯体並びに金属イオンを相持させているため、消臭有効面積が大きく消臭効果も大きい。

1 2

本発明の層式不織布は各種の形状に仕上げることであり、例えば悪臭除去用フィルタ、寝具の下敷マット、ペット動物用マット、紙おむつ、トイレットペーパー、生理用ナプキンあるいは包装紙など悪臭を除去あるいは緩和するための分野に広く応用できる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は金属ポルフィリンの構造式を示す図、第2図は金属ポルフィラジンの構造式を示す図である。

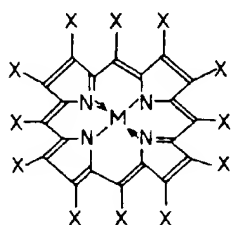
特許出願人 大和紡績株式会社  
同 株式会社アースクリーン  
代理人 弁理士 小宮良雄



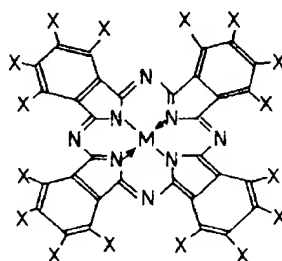
1 3

1 4

第 1 図



第 2 図



第 1 頁の続き

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>

A 61 L 9/16  
D 21 H 5/20

識別記号

庁内整理番号

D-6779-4C  
C-7199-4L